

09.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月30日
Date of Application:

出願番号 特願2002-221563
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2002-221563]

出願人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

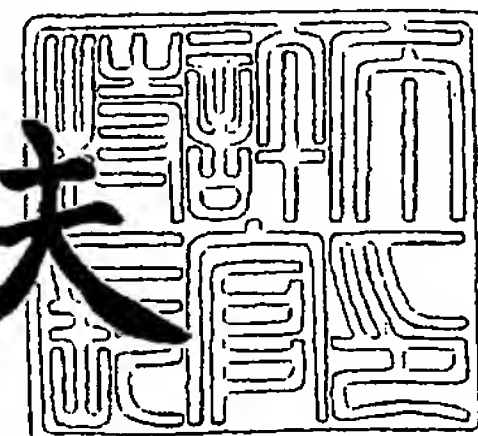
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01055

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
 内

 【氏名】 松村 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 積水化学工業株式会社
 内

 【氏名】 仁木 章博

【特許出願人】

 【識別番号】 000002174

 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

 【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005083

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点が 180～280℃の結晶性ポリエステルとガラス転移点温度が 50～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項 2】 結晶性ポリエステルは、テレフタル酸と 1,4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 3】 非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は 1,4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 4】 結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 記載のトナー用樹脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、電子写真等において静電荷像を現像する方式としては、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

【0 0 0 3】

定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行なう加熱ローラ法が汎用されている。

この熱定着ローラ法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

【0 0 0 4】

しかしながら、上記の低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写するといったオフセット現象が起りやすくなったり、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起りやすくなるといった問題がある。

【0 0 0 5】

これらの問題に対して、特許第 2 9 8 8 7 0 3 号公報には、トナーのバインダー樹脂として、テレフタル酸と炭素数 2 ～ 6 の直鎖型アルキレングリコールから導かれる単位とを全使用モノマー単位に対して 5 0 モル%以上含む結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、定着可能な温度幅が狭く、低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性を保つことが困難であった。

【0 0 0 6】

特許第 2 7 0 4 2 8 2 号公報には、トナーのバインダー樹脂として、3 価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、及び、分岐鎖を持つ脂肪族アルコールを 5 0 モル%以上含む脂肪族アルコールを重合してなる非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、非結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、低温定着性が充分ではなかった。

【0 0 0 7】

特開平 4 - 9 7 3 6 6 号公報及び特開平 4 - 3 1 3 7 6 0 号公報には低温定着性と高温耐オフセット性のバランスに優れたトナーとして、軟化点の異なる 2 種類

のポリエステルをトナー用樹脂として含有するトナーが提案されている。

しかしながら、上記2種類のポリエステルの相溶性は充分とはいえず軟化点が低いポリエステルがブロッキングを起こしやすくしたり、定着ローラに付着しフィルミングを起こしやすくしたりするといった問題があり、また、相溶性が充分ではないので樹脂の透明性も低いという問題もあった。

【0008】

特公平5-44032号公報には、トナーのバインダー樹脂として、低融点結晶性ポリエステルと高融点結晶性ポリエステルのブロック共重合体を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、バインダー樹脂は白濁した樹脂となるため透明な樹脂を得ることができないといった問題があった。

【0009】

また、トナー用樹脂のガラス転移点温度以上にトナーがさらされるとブロッキング現象が起こりやすいことから、ブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂の検討も進められている。低温定着温度はそれほど低くはないがブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂として、例えば、特開平4-337741号公報にはポリエステル樹脂の組成を特定組成とすると効果があることが示されており、また、特開平10-36490号公報にはポリエステル樹脂の組成を特定しガラス転移点温度を45～70℃とすると効果があることが示されている。しかし、これらの技術では常温でのブロッキング現象は発現しにくくなるものの、これらのトナー用樹脂を用いてもトナー用樹脂のガラス転移点温度付近の温度にトナーがさらされるとやはりブロッキング現象を起こしてしまうという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、融点が 1 8 0 ～ 2 8 0 ℃の結晶性ポリエステルとガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0 0 1 2】

本発明のトナー用樹脂組成物は、融点が 1 8 0 ～ 2 8 0 ℃の結晶性ポリエステルとガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステルとを含有する。
なお、本明細書において、結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が 1 0 %を超えるポリエステルを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が 1 0 %以下であるポリエステルを意味する。

【0 0 1 3】

上記結晶性ポリエステルの融点の下限は 1 8 0 ℃、上限は 2 8 0 ℃である。1 8 0 ℃未満であると、耐高温オフセット性に劣り、2 8 0 ℃を超えると、非結晶性ポリエステルとの混合時に 2 8 0 ℃を超える高温で溶融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましい下限は 2 0 0 ℃、好ましい上限は 2 4 0 ℃である。

【0 0 1 4】

上記結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

【0015】

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール）、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なかでも、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなる結晶性ポリエステルが、結晶性が高いことから好適である。

【0016】

上記非結晶性ポリエステルのガラス転移点温度の下限は50℃、上限は80℃である。50℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が劣る。好ましい下限は55℃、好ましい上限は65℃である。

【0017】

上記非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

非結晶性ポリエステルのガラス転移点温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移点温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移点温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移点温度を達成することができる。しかし、芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移点温度を達成することができ

たとしても、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる 2 価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する 2 価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させることが好ましい。

これら 2 価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する 2 価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移点温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができ、結晶化を効果的に抑制することができる。

【0018】

上記 2 価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸、カテコール等のジオールが挙げられる。

【0019】

また、分岐鎖を有する 2 価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりポリマーの結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。

上記分岐鎖を有する 2 価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-

ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なかでも、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなる非結晶性ポリエステルは、低温定着性、透明性に優れることから好適である。

【0020】

上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることが好ましい。上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとが相溶することによって、本発明のトナー用樹脂組成物は無色透明となり、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

なお、上記相溶とは、上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

【0021】

上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとが相溶するためには、上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとが構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を有することが好ましい。例えば、上記結晶性ポリエステルが、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであり、一方、非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるも

のであるときには、両者はよく相溶する。

【0022】

本発明のトナー用樹脂組成物における上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとの含有量としては、上記結晶性ポリエステルの含有量の好ましい下限が0.5重量%、好ましい上限が30重量%であり、上記非結晶性ポリエステルの含有量の好ましい下限が99.5重量%、好ましい上限が70重量%である。

上記結晶性ポリエステルの含有量が0.5重量%未満であると、高温オフセット性が劣ることがあり、30重量%を超えると、低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は1重量%、より好ましい上限は20重量%である。

【0023】

本発明のトナー用樹脂組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、別々に上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとを、上記結晶性ポリエステルの融点以上の温度下で混合する方法等が挙げられる。

【0024】

本発明のトナー用樹脂を用いれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナーを作製することができる。

本発明のトナー用樹脂組成物においては、高融点の結晶性ポリエステルに基づく結晶成分が非結晶性ポリエステル中にナノオーダーで均一に微分散しているものと考えられる。均一に微分散した少量の結晶成分の存在によって高温での粘度低下が少なく、低温定着性や保存性を低下させることなく、良好な耐オフセット性が発現するものと考えられる。

また、このようなナノオーダーでの均一な微分散構造を発現させるためには、結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとの相溶性が高いことが非常に重要であるととともに、結晶性ポリエステルの結晶化度が高いことも重要である。

【0025】

一方、従来のポリエステル系トナーでは、通常3官能以上の多官能モノマーを共重合することによって、ポリマー内に化学的架橋構造を形成させ、耐オフセット

性を保持させていた。しかしながら、この様な方法では、ポリマー中に溶解しない成分が存在するために、定着ロールで定着後の印字表面に凹凸が生じるために光沢が劣ったり、低温定着性にも限界があった。

本発明のトナー用樹脂組成物では、物理的架橋構造を形成しうる高融点の結晶性ポリエステルと、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステルとを混合することによって、耐高温オフセット性の向上と同時に、光沢及び低温定着性の向上が可能となった。即ち、物理的架橋構造を形成し得るポリマー成分と、物理的架橋構造を形成せずガラス転移点温度が 5 0 ～ 8 0 ℃であるポリマー成分とを含有することにより、ポリマー粘度が上昇するために耐オフセット性が向上でき、一方、定着ロールによる加圧時にはポリマーの粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上したものと考えられる。

【 0 0 2 6 】

本発明のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、離型剤、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレンーアクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、トナーを製造することができる。このようなトナーもまた、本発明の 1 つである。

なお、本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いることにより低温定着性及び耐高温オフセット性の両方に優れていることから、離型剤を含有していなくてもよい。本発明のトナーが離型剤を含有しない場合は、透明性が一層向上したトナーとなる。

【 0 0 2 7 】

上記離型剤としては特に限定されず、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族

酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。

【0028】

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジゴ系顔料、キノフタロン、ジケトピロ

ロピロール、キナクリドン等が挙げられる。

これらの着色剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 100 重量部に対して 1 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。

【0029】

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との 2 種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。

ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。

これらの電荷制御剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 100 重量部に対して 0.1 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。

【0030】

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BL シリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPT シリーズ」、商品名「MAT シリーズ」、商品名「MTS シリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCM シリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBC シリーズ」、商品名「KBI シリーズ」、商品名「KBF シリーズ」、商品名「KBP シリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bayoxide E シリーズ」(Bayer AG 社製)等が挙げられる。

【0031】

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレンゴム等の合成ゴム、ポ

リエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンブチレンーすチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンプロピレンーすチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレンーブタジエンブロック共重合体やスチレンーイソプレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性1成分トナーに好適なトナーが得られる。

【0032】

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデン、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-tert-ブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されていてもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与することができる。

【0033】

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの

流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。

【0034】

本発明のトナー用樹脂は、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができるため、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。本発明のトナー用樹脂は無色透明であるので、所望の色を容易に調整することができる。

【0035】

また、本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。

また、本発明のトナー用樹脂組成物に用いる結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとは、架橋したり、別に高分子量樹脂を配合したりせずとも、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができる。このような非架橋トナー用樹脂組成物を用いたトナーは、高分子量樹脂を含むトナー用樹脂を用いたトナーに比べて粉碎されやすく、シャープな溶融特性を示し、光沢のある定着画像が得られる。

【0036】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例の

みに限定されるものではない。

【0037】

(実施例1)

<非結晶性ポリエステル製造>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸99モルとトリメリット酸1モルを、ジオール成分としてビスフェノールAプロピレンオキシド付加物110モルを、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド0.05モルを仕込み、200℃で生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた優離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0038】

<結晶性ポリエステル製造>

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モルを、ジオール成分として1,4-ブタンジオール120モルを、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB)0.05モルを仕込み、200℃で生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた優離ジオールを反応系外へ留出させて、結晶性ポリエステルを得た。

【0039】

<トナー用樹脂組成物及びトナーの製造>

得られた非結晶性ポリエステル 100 重量部と結晶性ポリエステル 6 重量部とを $L/D=37$ の二軸押出機を用いて、バレル温度 240°C で溶融混練することによりトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 106 重量部に、荷電制御剤 (TN-105; 保土ヶ谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6B に属するマゼンタ顔料 5 重量部、カルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、 $L/D=37$ の二軸押出機を用いて、バレル温度 130°C で溶融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (MDS-2; 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。更に、得られたトナー粉末を分級機 (MDS-2; 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約 $10\ \mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。このトナー粉末 100 重量部に、疎水性シリカ (R972; 日本アエロジル社製) 1.0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0040】

(実施例 2)

<非結晶性ポリエステル A の製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、イソフタル酸 5 モル、無水フタル酸 5 モルを、ジオール成分としてネオペンチルグリコール 60 モル、エチレングリコール 60 mol を、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド 0.05 モルを仕込み、 200°C で生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を $5\ \text{mmHg}$ 以下に減圧し、 240°C 、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた優離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル A を得た。

【0041】

<非結晶性ポリエステル B の製造>

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装

置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、イソフタル酸 10 モルを、ジオール成分としてネオペンチルグリコール 60 モル、エチレングリコール 60 mol を、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド 0.05 モルを仕込み、200℃で生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた優離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル B を得た。

【0042】

<トナー用樹脂組成物及びトナーの製造>

得られた非結晶性ポリエステル A 70 重量部及び非結晶性ポリエステル B 30 重量部、実施例 1 で作製した結晶性ポリエステル 3 重量部、荷電制御剤 (TN-105; 保土ヶ谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6B に属するマゼンタ顔料 5 重量部及びカルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、L/D=47 の二軸押出機を用いて、バレル前部の温度を 240℃、バレル後部の温度を 130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (MDS-2; 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約 8~12 μm のトナー粉末を得た。さらに、このトナー粉末を分級機 (MDS-2; 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約 10 μm のトナー粉末を得た。このトナー粉末 100 重量部に、疎水性シリカ (R972; 日本アエロジル社製) 1.0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0043】

(実施例 3)

トナー用樹脂組成物の製造において、結晶性ポリエステルの配合量を 10 重量部とした以外は、実施例 2 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを製造した。

【0044】

(比較例 1)

トナー用樹脂組成物の製造において、結晶性ポリエステルを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを製造した。

【0045】

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 で作製したトナーについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表 1 に示した。

【0046】

[重量平均分子量]

(1) 結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液(0.45 μ mのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μ L、キャリアー溶媒としては1L当たりTFAを0.68g含むHFIPを用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量%THF溶液(0.45 μ mのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μ Lキャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【0047】

[ガラス転移点温度(T_g)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.3「ガラス転移点温度の求め方」)に記載されている中間ガラス転移点温度を求め

た。

【0 0 4 8】

[結晶融点 (T_m)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のD S C - 6 2 0 0 Rを用いて、昇温速度1 0℃/分で試料の1 0 m gを加熱し、J I S K 7 1 2 1に準拠して測定し、該規格(9. 1「融解温度の求め方」)に記載されている融解ピーク値を求め、これを結晶融点T_mとした。

【0 0 4 9】

[色調]

トナー用樹脂の色を目視にて観察した。

【0 0 5 0】

[ブロッキング]

トナー1 0 gを1 0 0 m Lのサンプル瓶にとり、5 0℃の恒温槽中に8時間放置した後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を用いて2 5 0 μ mのフィルターでふるいにかけて、フィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量(重量%)を求めた。

【0 0 5 1】

[フィルミング評価]

1万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

【0 0 5 2】

[グロス評価]

グロスメータ(光沢度計、スガ試験機社製、U G V - 5 0)を用い、本発明のトナー用樹脂を用いて調製した黒色トナーで黒く塗りつぶされた試験紙をグロスメータに取り付け反射角が7 5度となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

【0 0 5 3】

[高温オフセット温度及び低温オフセット温度]

トナー6. 5重量部を平均粒径5 0 ~ 8 0 μ mの鉄粉キャリアー9 3. 5重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機としてコニカ社製のU B I X 4 1

6 0 A F を熱定着ローラの設定温度が最大 2 4 0 ℃まで変えられるように改造したものをを用いた。

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。

【 0 0 5 4 】

〔トナーの最低定着温度〕

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が 1 0 % 未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
非結晶性 ポリエステル A	原料 (モル)	テレフタル酸	99	90	90	99
		イソフタル酸	—	5	5	
		無水フタル酸	—	5	5	
		ネオペンチルグリコール	—	60	60	
		エチレングリコール	—	60	60	
		ビスフェノールAの プロピオンオキサイト付加物	110	—	—	110
		トリメリット酸	1	—	—	1
	評価	ガラス転移点温度(℃)	58	56.5	56.5	58
		重量平均分子量	250000	11000	11000	250000
非結晶性 ポリエステル B	原料 (モル)	テレフタル酸	—	90	90	—
		イソフタル酸	—	10	10	—
		ネオペンチルグリコール	—	60	60	—
		エチレングリコール	—	60	60	—
	評価	ガラス転移点温度(℃)	—	67	67	—
		重量平均分子量	—	120000	120000	—
結晶性 ポリエステル	原料 (モル)	テレフタル酸	100	100	100	—
		1,4-ブタンジオール	120	120	120	—
	評価	融点(℃)	227	227	227	—
		重量平均分子量	20000	20000	20000	—
トナー用樹脂組成物 配合(重量部)		非結晶性ポリエステルA	100	70	70	100
		非結晶性ポリエステルB	—	30	30	—
		結晶性ポリエステル	6	30	10	—
トナー評価		色調	淡黄色透明	無色透明	無色透明	淡黄色透明
		ブロッキング(重量%)	3	1	0.5	8
		フィルミング評価	極少	なし	なし	極少
		グロス評価	9	32	37	10
		高温オフセット温度(℃)	220	220	240	160
		低温オフセット温度(℃)	135	110	115	135
		最低定着温度(℃)	140	115	120	140

【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾式現像方式により静電荷像を現像する方式を用いる電子写真等におけるトナーとして好適に用いることができ、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、しかも、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びそれを用いてなるトナーを提供する。

【解決手段】 融点が180～280℃の結晶性ポリエステルとガラス転移点温度が50～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-221563

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏名

積水化学工業株式会社